

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-358030

(43)Date of publication of application : 11.12.1992

(51)Int.Cl.

C22C 1/02

C22B 34/12

C22C 1/00

C22C 14/00

C23C 14/34

(21)Application number : 03-018949

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 12.02.1991

(72)Inventor : ISHIGAMI TAKASHI

KAWAI MITSUO

OBATA MINORU

SATO MICHIO

YAMANOBE TAKASHI

MAKI TOSHIHIRO

ANDO SHIGERU

YAGI NORIAKI

(30)Priority

Priority number : 02 36908

Priority date : 15.02.1990

Priority country : JP

(54) HIGH PURITY METALLIC MATERIAL, MANUFACTURE THEREOF, SPUTTERING TARGET USING SAME, AND WIRING NETWORK AND SEMICONDUCTIVE PACKAGE FORMED BY USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the development of joining leak, etc., at the time of forming an electrode of semiconductive element and a contacting part highly integrated and to prevent lowering of the function at the time of forming barrier layer.

CONSTITUTION: A high purity metallic material composed of one kind of metal selected from Ti, Zr and Hf, is used. This high purity metallic material contains  $\leq 10$ ppm Al content,  $\leq 250$ ppm oxygen content,  $\leq 10$ ppm each element content of Fe, Ni and Cr and  $\leq 0.1$ ppm each element content of Na and K. The high purity metallic material in such a way is obtd. by refining raw metallic material with an iodide decomposition method or by executing electron beam melting under high vacuum condition after executing surface treatment so as to remove contaminated layer existing on surface of the raw metallic material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-358030

(43) 公開日 平成4年(1992)12月11日

(51) Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 1/02	J	8928-4K		
C 2 2 B 34/12	1 0 3	9271-4K		
C 2 2 C 1/00	J	8928-4K		
14/00	Z	8825-4K		
C 2 3 C 14/34		8414-4K		

審査請求 未請求 請求項の数12(全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平3-18949	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22) 出願日	平成3年(1991)2月12日	(72) 発明者	石上 隆 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8 株式会 社東芝横浜事業所内
(31) 優先権主張番号	特願平2-36908	(72) 発明者	河合 光雄 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8 株式会 社東芝横浜事業所内
(32) 優先日	平2(1990)2月15日	(72) 発明者	小畑 稔 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 須山 佐一 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高純度金属材料およびその製造方法と、それを用いたスパッタターゲット、およびそれを用いて形成した配線網と半導体パッケージ

(57) 【要約】

【目的】 高集積化された半導体素子の電極やコンタクト部の形成にあたって、接合リーク等の発生を防止する。また、バリア層の形成にあたっては、その機能の低下を防止する。

【構成】 Ti、ZrおよびHfから選ばれた1種の金属からなる高純度金属材料である。これら高純度金属材料は、Al含有量が10ppm以下である。また、酸素含有量は250ppm以下、Fe、NiおよびCrの各元素の含有量は10ppm以下、NaおよびKの各元素の含有量は0.1ppm以下である。このような高純度金属材料は、粗金属材料をヨウ化物分解法によって精製するか、もしくは粗金属材料表面に存在する汚染層を除去するような表面処理を行った後、高真空中で電子ビーム溶解することにより得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた1種の金属からなる高純度金属材料であって、Al含有量が10ppm以下であることを特徴とする高純度金属材料。

【請求項2】 請求項1記載の高純度金属材料において、酸素含有量が250ppm以下、Fe、NiおよびCrの各元素の含有量が10ppm以下、NaおよびKの各元素の含有量が0.1ppm以下であることを特徴とする高純度金属材料。

【請求項3】 チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた1種の金属を主とする粗金属材料をヨウ化物分解法によって精製する工程と、この精製された金属材料を高真空中で電子ビーム溶解する工程とを有することを特徴とする高純度金属材料の製造方法。

【請求項4】 請求項3記載の高純度金属材料の製造方法において、前記粗金属材料として、熔融塩電解法で得られた金属材料を用いると共に、この粗金属材料に対して表面処理を施し、該粗金属材料表面に存在する汚染層を除去した後、前記ヨウ化物分解法による精製工程を実施することを特徴とする高純度金属材料の製造方法。

【請求項5】 熔融塩電解法で得られた、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた1種の金属を主とする粗金属材料に対して表面処理を施し、前記粗金属材料表面に存在する汚染層を除去する工程と、前記表面処理が施された粗金属材料を高真空中で電子ビーム溶解する工程とを有することを特徴とする高純度金属材料の製造方法。

【請求項6】 請求項1記載の高純度金属材料を任意の形状に加工してなることを特徴とするスパッタターゲット。

【請求項7】 半導体基板上に設けられ、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた1種の金属またはそれらの化合物からなる配線網であって、Al含有量が10ppm以下であることを特徴とする配線網。

【請求項8】 請求項7記載の配線網において、前記チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた1種の金属の化合物は、珪化物または窒化物であることを特徴とする配線網。

【請求項9】 Al含有量が10ppm以下の、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた1種の金属からなる高純度金属材料から半導体基板上に薄膜を形成する工程と、所望の配線形状に応じて、前記薄膜の不要部分をエッチング除去する工程とを有することを特徴とする配線網の形成方法。

【請求項10】 請求項9記載の配線網の形成方法において、前記薄膜は、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた1種の金属の窒化物からなることを特徴とする配線網の形成方法。

【請求項11】 請求項9記載の配線網の形成方法にお

いて、さらに、前記薄膜をシリサイド化する工程を有することを特徴とする配線網の形成方法。

【請求項12】 Al含有量が10ppm以下の、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた1種の金属またはそれらの化合物を、配線網の少なくとも一部として含み、所定の回路を有する半導体チップと、前記半導体チップの回路と、電氣的に接続されたリードと、少なくとも前記半導体チップを機密封止する封止部材とを具備することを特徴とする半導体パッケージ。

## 10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の目的】

【0002】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体素子の電極、コンタクト部、バリア層等を形成する際に用いるターゲット材として好適な高純度金属材料とその製造方法、およびそれを用いたスパッタターゲット、さらにはそれを用いて形成した配線網および半導体パッケージに関する。

【0003】

20 【従来の技術】LSIのような半導体素子の配線層や電極の形成材料としては、例えばAlの他に、Mo、W、Ta、Ti、Zr、Hf等の高融点金属のシリサイド化合物が使用されている。また、半導体素子の高集積化はさらに進む傾向にあり、これによって配線構造がさらに微細化し、種々の問題が発生することが懸念されている。

【0004】例えば、Al配線では配線が微細化し、電流密度が増加することによって、Al原子が電子の運動方向に運ばれる、エレクトロマイグレーションの発生や、動作発熱の増加を招く。これらによって、Al配線では断線が発生しやすくなるという問題が生じる。また、配線の微細化による配線抵抗の増加は、信号の遅延問題を引き起こす。そこで、配線材料や電極材料として、高融点であると同時に低抵抗であること等から、特にTiシリサイドが注目されている。

【0005】Tiシリサイドを例えば電極として用いる場合、まずポリシリコン膜上にTiの薄膜をスパッタ法等によって形成する。次に、Ti薄膜に熱処理を施すことによって、Tiをシリサイド化する。このようないわゆるポリサイド構造が用いられている。また、同時に自己整合的にコンタクト部をTiシリサイドとし、コンタクト抵抗を下げる試みがなされている。さらに、コンタクト部にはAl配線中へのSiの析出を防止するために、拡散バリア層として例えばTiN膜が介在される。このため、Al/TiN/TiSi<sub>2</sub>等の積層構造が用いられている。TiN膜は、反応性スパッタ等により形成される。

【0006】上述したように、TiN膜やTiSi<sub>2</sub>膜の形成には、スパッタ法が利用されている。このため、Ti材によるターゲットの作製が必須となる。この場合

のTiターゲットは、高純度であることが重要である。例えば、Tiターゲットに不純物として酸素が含有されている場合には、形成された薄膜の電気抵抗が大きくなり、信号の遅延や配線の断線等の事故を招く。また、Fe、Ni、Crのような重金属は、積層膜の界面に集ってディープレベルを形成し、接合リークの要因となる。Na、Kのようなアルカリ金属は、Si中を容易に移動して素子特性を劣化させる。

【0007】ところで、上記Tiターゲットを構成するTi材の製造方法としては、一般にTiCl<sub>4</sub>のようなTi化合物をNa、Mgのような活性金属で熱還元する方法で、クロール(Kroll)法、ハンター(Hunter)法と呼ばれている方法や、例えばKClやNaCl等の塩を用いた熔融塩電解法等が採用されている。近年の金属の精製技術の進歩や製造工程の管理により、重金属等の不純物の混入は極力抑えられるようになってきた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したような重金属量等を極力低減したTiターゲットを使用して、電極やコンタクト部に用いられるTiSi<sub>2</sub>膜等を形成した場合においても、配線が微細化されることによって、接合リークを十分に防止することができないという問題が起きている。これは、半導体素子の信頼性の低下要因となる。また、TiN膜等からなるバリア層においても、同様に配線が微細化され、電流密度が高くなることによって、バリア層としての機能が損なわれ、ジャンクションリーク等を招いてしまうという問題が起きている。このような問題は、今後半導体素子の集積度が進むにつれて、さらに大きな問題となることが予想される。これらの問題は、Tiターゲットを使用して電極層やバリア層を形成する場合に限らず、ZrやHfを用いてそれらを形成する場合においても、同様に生じるものである。

【0009】本発明は、このような課題に対処するためになされたものであって、本発明の目的は、高集積化された半導体素子の電極やコンタクト部を形成する際に、接合リーク等の発生を十分に防止することが可能で、またバリア層の形成にあつては、その機能の低下を防止することが可能な高純度金属材およびその製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、信頼性に優れた電極、コンタクト部、バリア層等を再現性よく形成することを可能にしたスパッタターゲットを提供することにある。本発明のさらに他の目的は、接合リーク等の発生や機能の低下を防止した電極、コンタクト部、バリア層等の配線網を提供することであり、また集積度の向上に伴って配線が微細化された場合においても、十分な信頼性が得られる半導体パッケージを提供することにある。

【0010】

【発明の構成】

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述した目的を達成するために、Ti、Zr、Hf等のターゲット中の不純物について検討を進めた結果、上述したような問題が従来ターゲット中の不純物としてはあまり重視されていなかった、Alに起因するという知見を得た。つまり、半導体素子の電極、コンタクト部、バリア層等をスパッタ法によって形成する際に使用されるTi等のターゲットでは、重金属やアルカリ金属等の他に、Al量を極力低減する必要があることが明らかとなった。ただし、前述したような従来の製造方法では、Al量を十分に低減することができず、多いものではAlが200ppm程度存在し、高集積化された半導体素子用の形成材料としては到底使用し得ることができない。

【0012】本発明の高純度金属材は、上述したような知見に基づいて成されたものであり、Alの含有量が10ppm以下であることを特徴とするものである。また、本発明のスパッタターゲットは、上記高純度金属材を任意の形状に加工してなることを特徴とするものである。本発明における高純度金属材とは、Ti、ZrおよびHfから選ばれた1種からなるものである。

【0013】上記高純度金属材は、LSI、VLSI、ULSI等のための配線材料として有用である。すなわち、本発明の半導体基板上に設けられた配線網は、Alの含有量が10ppm以下であることを特徴とするものであり、具体的には、上記した金属の珪化物や窒化物等からなるものである。また、このような配線網は、例えば以下に示すような製造方法によって得ることができる。すなわち、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた1種の金属からなる高純度金属材から、半導体基板上に薄膜を形成する工程と、所望の前記配線網に応じ、前記薄膜の不要部分をエッチング除去する工程とを有する製造方法である。なお、上記した配線網は、半導体素子の電極、コンタクト部、バリア層等を含むものである。

【0014】本発明のAl量を極度に低下させた高純度金属材は、ヨウ化物分解法を用いることによってAlを効果的に低減することが可能であること、および熔融塩電解法で得られた粗Ti粒等に含まれるAlは表層部に特に集中して存在し、これを表面処理技術を用いて除去することにより、Alを効果的に低減することが可能であることを見出したことによって、始めて達成されたものである。

【0015】すなわち、本発明の高純度金属材の第1の製造方法は、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた1種の金属を主とする粗金属材をヨウ化物分解法によって精製する工程と、この精製された金属材を高真空中で電子ビーム溶解する工程とを有することを特徴としている。また、第2の製造方法は、熔融塩電解法で得られた、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムか

ら選ばれた1種の金属を主とする粗金属材に対して表面処理を施し、前記粗金属材表面に存在する汚染層を除去する工程と、前記表面処理が施された粗金属材を高真空下で電子ビーム溶解する工程とを有することを特徴としている。

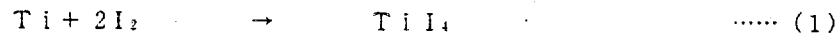
#### 【0016】

【作用】本発明においては、粗金属材をヨウ化物分解法によって精製するか、あるいは熔融塩電解法で得られた粗金属材等に表面処理を施して、粗金属材表面に存在する汚染層を除去した後、高真空下で電子ビーム溶解を行って金属材を得ているため、Alの含有量を10ppm以下10のように、極めて減少させたチタン材、ジルコニウム材、あるいはハフニウム材を得ることができる。このように、Al含有量を低減した高純度金属材を用いて、半導体素子の電極やコンタクト部、さらにはバリア層等を形成することによって、接合リークや機能低下を防止することが可能となる。よって、信頼性に優れた半導体素子や半導体パッケージが得られる。

#### 【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

【0018】本発明の高純度金属材、すなわち高純度Ti材、高純度Zr材、あるいは高純度Hf材は、Alの含有量が10ppm以下であることを基本とするものであるが、他の不純物についても同様に低減されたものである。例えば、酸素含有量は250ppm以下、Fe、NiおよびCrの各元素の含有量は10ppm以下、NaおよびK\*



(100℃～250℃あるいは450℃～600℃)



(1100℃～1500℃)

すなわち、反応容器1内に原料の粗Ti材とヨウ素とを投入し、フィラメント5を通電加熱によって1100℃～1500℃の範囲の温度に加熱した状態で、反応容器1内を100℃～250℃あるいは450℃～600℃の温度に保持する。これにより、まず原料の粗Ti材とヨウ素とが上記(1)式にしたがって反応し、TiI<sub>4</sub>が生成される。このTiI<sub>4</sub>は揮発性物質であるために、フィラメント5に到達したところで、上記(2)式にしたがって再びTiとヨウ素とに分解し、Tiのみがフィラメント5に析出する。原料中の不純物のうち、Tiよりも反応性の低い元素は大部分が原料中に残存する。また、ヨウ化物を形成しやすい不純物でも、上記した反応容器内温度において、その蒸気圧が低い元素はフィラメント中に混入しないし、仮に十分な蒸気圧を有するヨウ化物でも、反応容器内の圧力や解離温度を調節することにより、フィラメントへの混入を防止することができる。

【0024】以上のように、ヨウ化物分解法は、反応容器温度、容器内圧力、フィラメント温度等のパラメータを調節することにより、特定不純物の濃度を効果的に低

\*の各元素の含有量は0.1ppm以下である。また、UおよびThの含有量はいずれも0.001ppm以下とするのが好ましい。

【0019】ここで、Alの含有量を上記範囲に規定したのは、半導体素子の電極、コンタクト部、バリア層をTi、Zr、Hfの化合物で形成する際、用いるターゲット中のAl含有量が10ppmを超えると、リークによる素子不良の頻度が急激に増加するためである。このことは、本発明者らによって初めて明らかにされたものである。Al含有量のより好ましい範囲としては5ppm以下であり、さらに好ましくは1ppm以下である。

【0020】このような本発明の高純度金属材は、前述した第1および第2の高純度金属材の製造方法のいずれかを適用することによって得られるものである。

【0021】まず、第1の製造方法について詳細に述べる。第1の製造方法においては、まず粗金属材をヨウ化物分解法によって精製する。ここで、ヨウ化物分解法についてTiを例とし、図1を参照して説明する。図1は、ヨウ化物分解法によるTi材の精製装置の一例を示す図である。原料の粗Ti材とヨウ素とを収容する反応容器1は、恒温槽2内に設置されており、この反応容器1内には接続子3a、3bを介して電源4に接続されたフィラメント5が配置されている。

【0022】ヨウ化物分解法は化学輸送法の一つであり、下記の(1)式および(2)式の反応を利用してTiの精製が行われる。

#### 【0023】

減できるという利点を有している。そして、Alについては、上記(1)式の反応容器内の温度範囲において、ヨウ素との反応性がTiより十分に低いため、効率的にTi中より除去することができる。このように、Tiヨウ化物の生成、解離反応のプロセスによってTiの精製が行われ、Al量を大幅に低減したTi材が得られる。なお、この場合、原料にはなるべくAl成分が少ないものを選ぶこと、および反応容器にもAl含有量の少ない材料を選ぶことが重要である。ZrおよびHfについても同様である。

【0025】上記ヨウ化物分解法で原料として使用する粗Ti材としては、クロール法、ハンター法、熔融塩電解法等の各種製造方法によって得られたTi材を適用することが可能であるが、熔融塩電解法によって得たTi材を用いることが好ましい。これは、ヨウ化物分解法により精製したTiの純度は原料の純度をある程度反映するため、より純度の高いTi材が得られる熔融塩電解法を利用することにより、さらに高純度化が達成されるためである。

【0026】本発明の第1の製造方法においては、上記ヨウ化物分解法によって粗金属材の精製を行った後、例えば  $5 \times 10^{-5}$  mbar以下というような高真空中で電子ビーム溶解（以下、EB溶解と記す）することにより、最終的にAlやNa、Kが除去され、高純度金属材が得られる。EB溶解は、蒸気圧の差を利用して不純物を分離する方法であり、特に蒸気圧の高いAl、Na、K等の精製効果が高い。

【0027】EB溶解炉においては、炉内を  $5 \times 10^{-5}$  mbar以下、好ましくは  $2 \times 10^{-5}$  mbar以下の真空中に保持し、かつフロンパツフルで拡散ポンプオイルの炉内への混入を防止しつつ、各金属材のEB溶解を行うことが好ましい。また、EB溶解時における操作条件は格別限定されるものではないが、Na、Kの精製効果や酸素の汚染吸収を考慮して、溶解速度を選定することが求められる。例えば1.75kg/時間～2.3kg/時間程度が好ましい条件である。なお、EB溶解時の電極はそれぞれの金属材が析出したフィラメントを直接使用する。

【0028】このようにヨウ化物分解法で精製されたTi、Zr、Hf等の金属材は、EB溶解によりさらに精製される。また、溶解は高真空中で行われるため、酸素や窒素による汚染も少なく、高純度の金属材が得られる。

【0029】次に、本発明の第2の高純度金属材の製造方法について述べる。

【0030】この第2の製造方法においては、まず熔融塩電解法によって粗金属粒を作製する。原料の金属材料としては、例えばスポンジTi等を用いる。また、電解浴としてはKCl-NaCl等が好ましい。電解温度は730℃～755℃、電圧は6.0V～8.0V程度が好適である。ここで、熔融塩電解法によって得られる粗Ti粒等の粗金属材は、表面近傍にAlを含む金属元素や酸素等の不純物が集中して存在するため、この表面汚染層を選択的に除去する。

【0031】この表面汚染層の除去方法としては、(a) 酸やアルカリ等による表面処理法、(b) 表面層だけヨウ素、フッ素、塩素、臭素等のハロゲンと反応させて揮発分離する方法、等が例示される。

【0032】上記(a)の方法は、表面層の再汚染（特に酸素）を防止する上で、アルゴンガス雰囲気のような不活性雰囲気中で処理した後、純水で洗浄、乾燥することにより行うことが好ましい。使用する処理液としては、フッ酸、硝酸、塩酸、あるいはこれらの混酸等の酸液や、水酸化ナトリウム溶液のようなアルカリ溶液が用いられる。また、熔融塩電解法によれば、重金属類の除去を比較的容易に行うことが可能であるため、表面近傍に存在するAlのみを選択的に除去するようにしてもよい。この場合には、塩酸や水酸化ナトリウム溶液が効果的である。

【0033】また、上記(b)の方法は、例えば図1に示

したヨウ化物分解法による精製装置内に熔融塩電解法によって得られた粗金属材を收容し、ハロゲンをガス状態で導入した後、反応容器内の温度を上げて一定時間保持することにより、粗金属材の表面とハロゲンとを反応させ、この生成物を吸引除去することによって実施される。反応容器温度が十分に高い場合、ほとんどの金属不純物のハロゲン化物は蒸気圧が高いことから、容易に反応容器外に運び出される。このような操作を繰り返すことによって、粗金属材表面の汚染層は徐々に取り除かれる。

【0034】これらの方法によって除去する表面汚染層は、表面から5μm以上とすることが好ましく、さらに好ましくは10μm以上である。また、比較的粒径の大きいTi粒等を選択して用いることにより、比表面積が小さくなることから、Alを含む不純物量を相対的に減少させることができる。これにより、表面汚染層の除去がより効果的に行える。また、表面汚染層の除去処理後に篩分けを実施し、比較的粒径の大きいTi粒を選択的に使用しても、同様な効果が得られる。

【0035】このようにして表面汚染層の除去処理後に、前記した第1の製造方法と同様に、高真空中でEB溶解し、最終的に内部のAlやNa、K等の除去を行い、高純度金属材を得る。ここで、通常EB溶解を行う際には、得られたTi粒等をプレス成形によって圧縮して固形化し、これを電極としてEB溶解することが考えられる。しかし、その場合は工具、成形時の変形による再汚染の発生が考えられるため、本発明においては、この再汚染を防止するために、Ti粒等をそのまま真空中で、パイプレーター式グラニュー投入した後、EB溶解を実施することが好ましい。

【0036】また、上記した熔融塩電解により得た金属材の表面汚染層の除去処理は、上記第1の製造方法において熔融塩電解によるTi材を原料Ti材として用いる際にも有効な処理である。つまり、表面汚染層の除去処理を施した熔融塩電解によるTi材をヨウ化物分解法によって精製する。次に、この精製されたTi材をEB溶解する。これにより、ヨウ化物分解法による精製効率をよりいっそう高めることが可能となる。なお、ヨウ化物分解法の前処理としては、同一装置内で実施することが可能であることから、上記(b)の方法を採用することが好ましい。

【0037】このようにして、第1の方法または第2の方法のいずれかを採用して得られる金属材は、Al含有量が10ppm以下を満足すると共に、他の不純物についても同様に低減され、高純度を満足するものとなる。他の不純物は、例えば酸素含有量が250ppm以下（さらに好ましくは200ppm以下）、Fe、Ni、Crの各元素の含有量がそれぞれ10ppm以下（さらに好ましくは5ppm以下）、Na、Kの各元素の含有量がそれぞれ0.1ppm以下（さらに好ましくは0.05ppm以下）となる。

【0038】また、本発明のスパッターゲットを得るためには、まず上記製造方法によって得た高純度Ti材、高純度Zr材、あるいは高純度Hf材を、それらの再汚染を防止しつつ、任意の形状に冷間鍛造する。上記鍛造工程は、ガス吸収性の高い例えばTi材の性質を考慮し、吸収ガスによる再汚染を防止する上で、冷間（室温近傍）で行うことが好ましい。このように、冷間での加工が可能となるのは、高純度を満足することによって、加工性が向上するためである。この後、機械加工によって所定のターゲット形状とすることによって、本発明のスパッターゲットが得られる。

【0039】次に、本発明の高純度金属材の具体的な製造例およびその評価結果について説明する。まず、本発明の第1の高純度金属材の製造方法を適用した各例について述べる。

#### 実施例1

原料となる粗Ti材として、クロール法により製造したスポンジTiを用意した。次いで、このスポンジTiを図1に示したヨウ化物分解法を適用した精製装置の反応容器1内に投入し、ヨウ素を0.2g/lの割合で收容した。そして、フィラメント5の温度を1400℃に、また反応容器1の温度を600℃に設定し、上記スポンジTiをヨウ化物分解法によって精製した。精製開始時のフィラメント5の径は2mmであり、これが約30mmとなるまでTiを析出させた。

【0040】次に、上記Tiを析出させたフィラメントをEB溶解用原料として用い、炉内を $1 \times 10^{-5}$  mbarの高真空にし、フロンバッフルで拡散ポンプオイルの混入を防ぎ、20kV、フィラメント電流1.5A~2.0A、EB出力30kW~40kW、溶解速度4kg/時間の条件でEB溶解を行って、直径135mmのTiインゴットを得た。

【0041】また、上記Tiインゴットを冷間（室温付近）で鍛造し、機械研削によって所定形状に加工してスパッターゲットを作製した。このようにして得たTiターゲットの各不純物量を測定した。その結果を表1に示す。

#### 【0042】実施例2

上記実施例1における粗Ti材を、熔融塩電解法によ

\*て得た針状Tiに代える以外は、上記実施例1と同一条件でヨウ化物分解およびEB溶解を行い、Tiインゴットを作製し、さらにTiターゲットを作製した。このようにして得たTiターゲットの分析結果を表1に併せて示す。

#### 【0043】実施例3

まず、上記実施例2で粗Ti材として用いた熔融塩電解法による針状Tiを、フッ酸、硝酸、塩酸および水を2:1:1:196の比率で混合した混酸に10分間浸漬し、表面汚染層の除去処理を行った。その後、流水で充分に洗浄して原料Ti材とした。なお、酸処理による表面汚染層の除去量は表面から約15μmとした。

【0044】次に、上記酸処理を施したTi材を用いて、実施例1と同一条件でヨウ化物分解およびEB溶解を行ってTiインゴットを作製し、さらにTiターゲットを作製した。このようにして得たTiターゲットの分析結果を表1に併せて示す。

#### 【0045】実施例4

まず、図1に示したヨウ化物分解法を適用した精製装置の反応容器1内に、上記実施例2で粗Ti材として用いた熔融塩電解法による針状Tiを投入し、真空排気した後ヨウ素をガス状態で導入し、600℃で10分間保持して針状Ti表面とヨウ素とを反応させた。その後、真空排気を行って反応生成物を除去した。以上の操作を3回繰り返し行って表面汚染層を除去した。なお、ヨウ素による表面汚染層の除去量は表面から約15μmとした。また、使用した精製装置は、図示を省略したヨウ化物トラップ機構を介して反応容器1に接続された排気系を有するものである。

【0046】次に、上記表面汚染層の除去処理に引き続いてフィラメント5に通電し、実施例1と同一条件でヨウ化物分解を行い、さらにEB溶解を行ってTiインゴットを作製した。この後、Tiターゲットを作製した。このようにして得たTiターゲットの分析結果を表1に併せて示す。なお、表1に示す比較例1、2は、それぞれ上記実施例1、2で用いた粗Ti材の分析結果である。

#### 【0047】

表1

	不 純 物 量 (ppm)								
	Al	Fe	Ni	Cr	Na	K	U	Th	O
実施例1	3	2.5	1.5	1.5	<0.1	<0.1	<0.001	<0.001	100
比較例1	25	65	23	15	0.6	0.3	<0.001	<0.001	450
実施例2	2	1.0	0.5	1.0	<0.1	<0.1	<0.001	<0.001	80
比較例2	15	5	15	10	150	210	<0.001	<0.001	120
実施例3	<1	0.2	0.2	0.5	<0.1	<0.1	<0.001	<0.001	180
実施例4	<1	0.1	0.1	0.4	<0.1	<0.1	<0.001	<0.001	40

表1の結果から明らかなように、上記各実施例によるTi材は、半導体素子の電極、コンタクト部、バリヤ層等の特性に悪影響を及ぼすAlの含有量が少なく、また他

の不純物も低減された高純度を満足するものであることが分る。

【0048】次に、上記した実施例および比較例に基づ

くTiターゲット、および同様に製造したZrターゲット、Hfターゲットをそれぞれ用いて、金属シリサイド膜からなる配線網を半導体基板上に形成することによって、半導体素子を作製し、その特性を評価した。具体的な製造方法と評価方法、およびその結果について、以下に述べる。

【0049】まず、各金属ターゲット中のAlの影響を評価した結果について説明する。図2に示すように、n-Si基板11に設けられた多結晶Si層12上に、上記各実施例と同様に作製した、Al含有量が異なる各3種類のTiターゲット、ZrターゲットおよびHfターゲットをそれぞれ用いて、膜厚60nmのTi膜、Zr膜、Hf膜をスパッタ法によって各々成膜した。次いで、所望の回路パターンに応じて不要部分をエッチング処理によって除去した後、残存する部分に2段アニール処理を施すことによってシリサイド化し、多結晶Si層12上に金属シリサイド膜(TiSi<sub>2</sub>膜、ZrSi<sub>2</sub>膜、HfSi<sub>2</sub>膜)13を形成すると同時に、ソース領域14およびドレイン領域15をシリサイド化し、それぞれダイオードを作製した。なお、図中16はSiO<sub>2</sub>膜である。用いた金属ターゲット中のAl濃度は、Tiターゲットについては54ppm、3ppm、1ppm以下、Zrターゲットについては68ppm、3ppm、1ppm以下、Hfターゲットについては70ppm、2ppm、1ppm以下である。また、他の不純物量は同等とした。このようにして得た各ダイオードに逆バイアス電圧を印加しリーク電流を測定した。その結果を図3、図4および図5にそれぞれ示す。

【0050】図3、図4および図5から明らかなよう\*

表2

酸素濃度(ppm)	700	550	300	200	120	80
Ti膜比抵抗(μΩ・cm)	123	115	105	85	70	65

表2および図6の結果から明かなように、Tiターゲット中の酸素量を減らすことによって、Ti膜の比抵抗を低くすることができる。また、Ti膜の比抵抗を低くすることによって、TiSi<sub>2</sub>膜の比抵抗を低くすることができる。特に、酸素含有量が250ppm以下のTiターゲットを使用することによって、比抵抗15μΩ・cm以下という低抵抗のTiSi<sub>2</sub>膜が得られる。そして、TiSi<sub>2</sub>膜を低抵抗化することは、半導体素子における信号の遅延を防止することを意味し、より信頼性の高い半導体素子を得ることが可能となる。

【0053】次に、本発明の第2の高純度金属材の製造方法を適用した各例について説明する。

#### 実施例5

まず、KCl-NaCl電解液(KCl:16重量%、NaCl:84重量%)中にスポンジTiからなる電極を投入し、電解温度755℃、電流200A、電圧80Vで熔融塩電解し、粒状の針状粗Ti材を作製した。次に、上記針状粗Ti材に対して塩酸水溶液(50%)による表面層の

\*に、ターゲット中のAl濃度が増加することによって、リーク電流も増加することが分る。なお、同様の測定を各ターゲットを用いて作製した10個のダイオードについて行ったところ、それぞれ同じ傾向を示した。すなわち、上記実施例で得られた低Al含有量の金属材を用いてスパッタターゲットを作製し、その金属ターゲットを用いて目的とする薄膜を形成することによって、高集積化された半導体素子の電極やコンタクト部等を高信頼性のもとで形成することが可能となる。

【0051】次に、Tiターゲットの酸素含有量と、それを用いて形成したTiSi<sub>2</sub>膜の比抵抗との関係について説明する。まず、上記実施例と同様に作製した酸素含有量が異なる6種類のTiターゲット(各酸素含有量:80ppm、120ppm、200ppm、300ppm、550ppm、700ppm)をそれぞれ用い、成膜装置内を1×10<sup>-5</sup>Torrに排気した後Arガスを5×10<sup>-3</sup>Torrまで導入し、DCマグネトロンスパッタリングによって多結晶Si基板上に、成膜速度2.0μm/時間で膜厚0.2μmのTi膜をそれぞれ成膜した。これらTi膜の比抵抗を測定した後、それぞれに700℃で30秒間ランプアニールを施し、TiとSiとを反応させてTiSi<sub>2</sub>膜をそれぞれ形成した。これらTiSi<sub>2</sub>膜についても同様に比抵抗を測定した。なお、比抵抗は膜抵抗に膜厚を乗じたものであり、膜抵抗を直流4探針法(ナブソン(株)製、RESIST-8A)によって測定し求めた。Tiターゲット中の酸素量とTi膜の比抵抗との関係を表2に示す。また、Ti膜の比抵抗とTiSi<sub>2</sub>膜の比抵抗との関係を図6に示す。

【0052】

除去処理を施した。この酸処理は、アルゴン雰囲気中において上記塩酸水溶液中に時間を変化させて浸漬し、その後純水により洗浄し、乾燥させることによって行った。このようにして、酸処理による表面層の除去量が異なる数種のTi材を作製した。ここで、上記酸処理前の針状粗Ti材のAl含有量を、表面からの深さとの関係として求めた。その結果を図7に示す。同図から明かなように、表面から10μm程度の表層部を除去することによって、著しく不純物量が減少することが分る。

【0054】次に、上記酸処理時間を変化させた粗Ti粒をそれぞれEB溶解用原料として用い、グラニュー投入機に挿入し、真空中で汚染を防止しながらEB溶解炉に投入した。炉内を1×10<sup>-5</sup>mbarの高真空にし、フレイオンパフルで拡散ポンプオイルの混入を防ぎ、20kV、フィラメント電流1.3A~1.5A、EB出力26kW~30kW、溶解速度4kg/時間の条件でEB溶解を行って、直径135mmのインゴットをそれぞれ作製した。

【0055】このようにして得た各Ti材の不純物量を

測定した。Al含有量と酸処理による除去量との関係を表3に示す。なお、他の不純物量はいずれもFe、Ni、Crの各元素の含有量が1ppm以下、Na、Kの各元\*

\*素の含有量が0.01ppm以下、酸素含有量が200ppm以下であった。

【0056】

表3

酸処理による 重量変化量(%)	酸処理前後のAl量(ppm)	EB溶解後のAl量 (ppm)
(酸処理なし)	前	後
	18	18
0.5	"	17.5
2	"	8.2
4	"	1.5
5	"	1.2
8	"	1.0
10	"	0.82
30	"	0.8

表3の結果から明らかなように、この実施例によれば、熔融塩電解法による粗Ti材の表面層を除去し、その後EB溶解することで、半導体素子の電極、コンタクト部、バリア層等の特性に悪影響を及ぼすAlの含有量が少なく、また他の不純物も低減された高純度を満足するTi材が得られることが分る。

【0057】なお、Zr材およびHf材についても、上記実施例5と同様にして高純度化を図ったところ、同様な結果が得られた。

【0058】次に、本発明の配線網を使用した半導体パッケージの実施例を説明する。図7は、半導体パッケージの一例の概略構成を示す図である。同図においては、21は絶縁基板22上にはんだ層23によって搭載された半導体チップである。この半導体チップ21は、Auリード線24によってリードフレーム25と電気的に接続されている。また、半導体チップ21は、Auリード線24やリードフレーム25と共に、封止樹脂26によってモールドイングされている。

【0059】上記半導体チップ21は、配線網の一部の形成材料として、本発明による高純度金属材料を使用している。この半導体チップ21の詳細を、その製造方法と共に、図9を参照して以下に説明する。まず、p-Si基板31に対して熱酸化を施し、p-Si基板31の表面に熱酸化膜を形成する。次いで、ソース、ゲート、ドレインの各領域を除いて、選択的に酸化処理を行い、フィールド酸化膜32を形成する。次に、ソース、ドレインの各領域上の熱酸化膜を、レジスト膜の形成とエッチング処理（以下、PEP処理と称する）とによって除去する。このPEP処理によって、ゲート酸化膜33が形成される。次に、ソース、ドレインの各領域を除いてレジスト膜を形成した後、p-Si基板31内に不純物元素を注入し、ソース領域34およびドレイン領域35を形成する。また、ゲート酸化膜33上に、MoやW等のシリサイド膜36を形成する。次に、p-Si基板31の全面に、リンシリケートガラス等からなる絶縁層37を形成した後、PEP処理によってソース領域34およびドレ

イン領域35上のリンシリケートガラス層37を除去する。

【0060】次に、リンシリケートガラス層37を除去した、ソース領域34およびドレイン領域35上に、バリア層38をそれぞれ形成する。これらバリア層38は、本発明による高純度金属材料を形成材料として用いて、成膜したものである。すなわち、前述した実施例で使用したTiターゲット、Zrターゲット、Hfターゲット等と同様なものを用いて、窒素雰囲気中にて反応性スパッタを行う。これらにより、Al含有量が極めて少ない、TiN膜、ZrN膜、HfN膜等が得られる。これらをバリア層38として使用する。

【0061】この後、Al蒸着膜39を全面に形成し、PEP処理を施すことによって、所望形状の配線層を形成する。また、全面にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等からなる絶縁保護膜40を形成した後、その一部にPEP処理によりAuリード線（24）のボンディング用の開口部を形成して、半導体チップ（21）が完成する。

【0062】このように、本発明の高純度金属材料からTiN膜、ZrN膜、HfN膜等を形成することにより、配線密度が微細化された場合においても、健全なバリア層38を得ることができる。これは、バリア層38内の不純物濃度、すなわちAl濃度をはじめとして、酸素濃度、アルカリ濃度、重金属濃度を極めて低くすることができるためである。これにより、信頼性の高い半導体パッケージを得ることが可能となる。

【0063】なお、上記実施例においては、本発明の高純度金属材料をバリア層の形成材料として用いた例について説明したが、電極やコンタクト部の形成材料として用いた場合についても、同様なことがいえる。また、上記実施例では、DIPを例として説明したが、QFPやPGA等においても同様な効果が得られる。

【0064】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、Al量を極めて減少させたTi材、Zr材、Hf材等の高純度金属材料を簡易な方法で、再現性よく得ることが可

15

能となる。そして、このような金属材料をスパッタ法におけるターゲット材として使用することにより、高集積化された半導体素子の電極、コンタクト部、バリア層等として、低Al量の金属膜や金属化合物膜を再現性よく形成することが可能となる。よって、半導体素子や半導体パッケージの信頼性向上に大きく寄与する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法に使用するヨウ化物分解法を適用した精製装置の一例を示す図である。

【図2】本発明の実施例で作製したダイオードの構成を説明するための図である。

【図3】本発明の実施例で作製したTiターゲット中のAl量とそれを用いて形成したTiSi<sub>2</sub>膜を有するダイオードのリーク電流との関係を示すグラフである。

【図4】本発明の実施例で作製したZrターゲット中のAl量とそれを用いて形成したZrSi<sub>2</sub>膜を有するダイオードのリーク電流との関係を示すグラフである。

【図5】本発明の実施例で作製したHfターゲット中のAl量とそれを用いて形成したHfSi<sub>2</sub>膜を有するダイオードのリーク電流との関係を示すグラフである。

【図6】本発明の一実施例で成膜したTi膜の比抵抗と

16

それを用いて形成したTiSi<sub>2</sub>膜の比抵抗との関係を示すグラフである。

【図7】本発明の一実施例における熔融塩電解法によるTi材の表面からの距離とAl量との関係を示すグラフである。

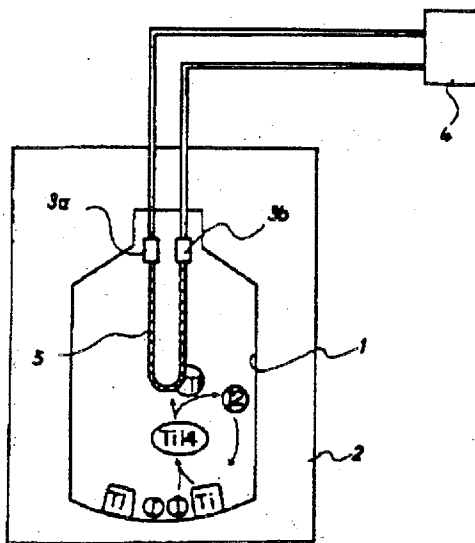
【図8】本発明の一実施例による半導体パッケージの概略構成を示す断面図である。

【図9】第8図に示した半導体パッケージに用いた半導体チップの概略構成を示す断面図である。

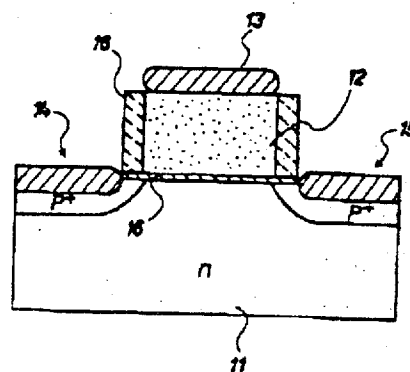
#### 【符号の説明】

- 11……n-Si基板
- 12……多結晶Si層
- 13……金属シリサイド膜
- 14……ソース領域
- 15……ドレイン領域
- 16……SiO<sub>2</sub>膜
- 21……半導体チップ
- 22……絶縁基板
- 24……Auリード線
- 25……リードフレーム
- 26……封止樹脂

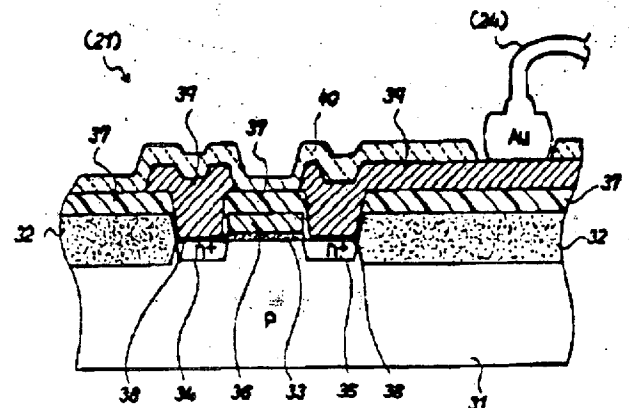
【図1】



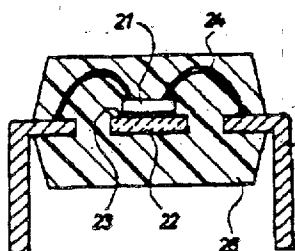
【図2】



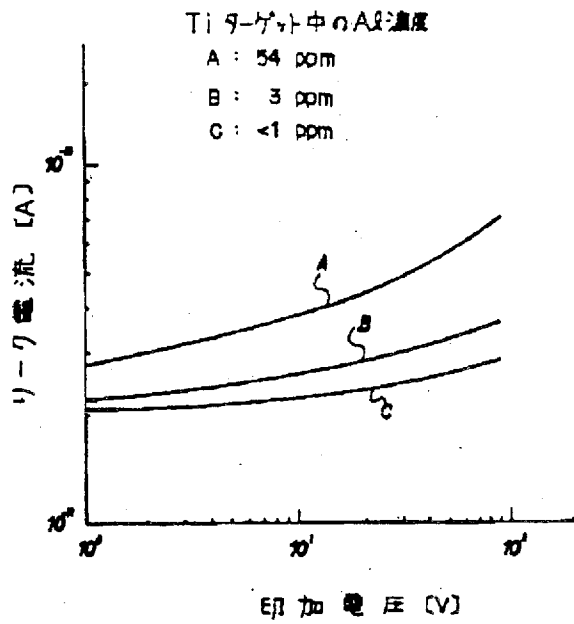
【図9】



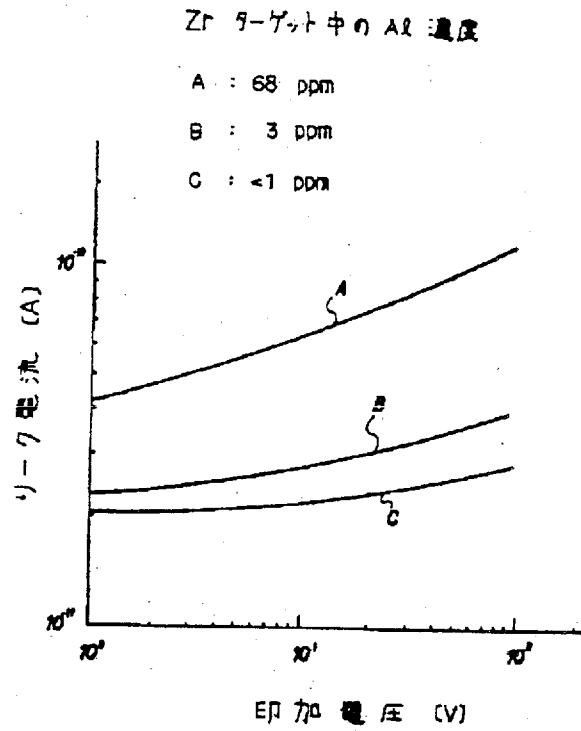
【図8】



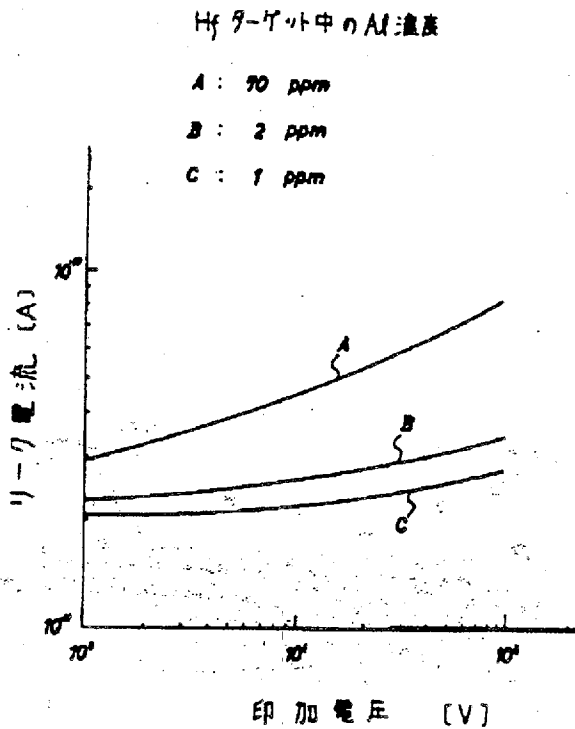
【図3】



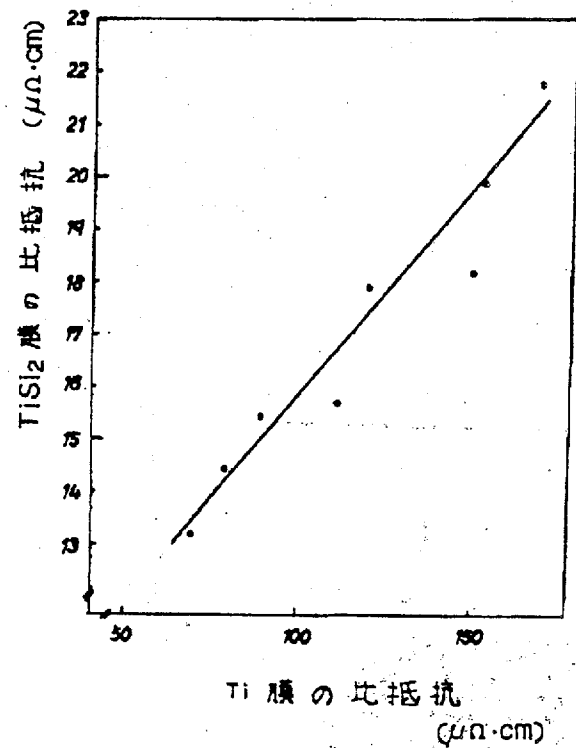
【図4】



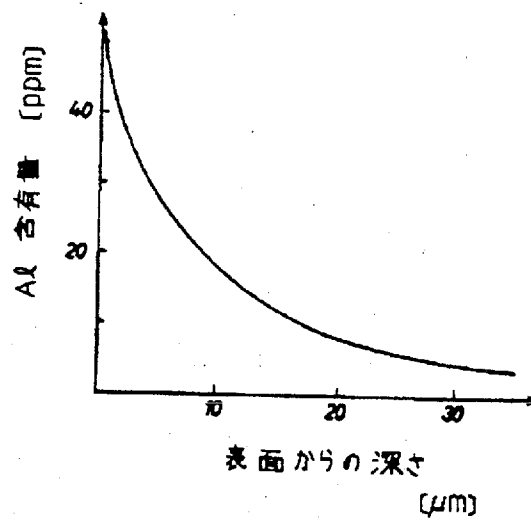
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 道雄  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8 株式会  
社東芝横浜事業所内

(72)発明者 山野辺 尚  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8 株式会  
社東芝横浜事業所内

(72)発明者 牧 利広  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8 株式会  
社東芝横浜事業所内

(72)発明者 安藤 茂  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 八木 典章  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8 株式会  
社東芝横浜事業所内